

Роль нанопористой матрицы при формировании сегнетоэлектрических свойств внедренных в поры материалов

А.А. Набережнов¹, О.А. Алексеева², П.Ю. Ванина²

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

В работе рассматриваются эффекты, связанные со свойствами некоторых нанопористых матриц, которые приводят к значительной модификации макроскопических физических свойств сегнетоэлектриков, введенных в поровое пространство. В качестве матриц мы использовали пористые магнитные щелочно-боросиликатные стекла (MMPG – magnetic macroporous glasses) со средним диаметром пор 54(5) нм, аналогичные (по среднему диаметру пор) немагнитные макропористые стекла (PG-MAP) и мезопористые матрицы 2D-SBA-15 (средний диаметр пор 69(4) Å) и 3D-SBA-15 (средний диаметр пор 94(5) Å). На основе матриц MMPG были изготовлены нанокомпозитные материалы (НКМ), содержащие в порах внедренные твердые растворы $(1-x)\text{KH}_2\text{PO}_4 + (x)(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (KADP) с $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.15 , а также с введенным в поры сегнетоэлектриком NaNO_2 . На основе матриц 2D-SBA-15 и 3D-SBA-15 были изготовлены НКМ, содержащие в порах нитрит натрия. Заполнение матриц проводилось из водных растворов. Для исследования температурной эволюции свойств данных НКМ использовались следующие методы: дифракция нейтронов и рентгеновского излучения, диэлектрическая спектроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия. Из анализа дифракционных спектров были определены характерные размеры наночастиц, которые составляли при комнатной температуре:

- для НКМ MMPG+KADP с $x=0$ – 53(5) нм, с $x = 0.05$ – 49(2) нм, с $x=0.15$ – 53(5) нм,
- для НКМ MMPG+ NaNO_2 50(4) нм,
- для НКМ 2D-SBA-15+ NaNO_2 и 3D-SBA-15+ NaNO_2 65-70 нм.

Из анализа температурных зависимостей диэлектрического отклика НКМ MMPG+KADP и при нагреве и охлаждении в интервале температур 5-200 К и в интервале приложенных магнитных полей $B = 0-10$ Т были получены оценки температур сегнетоэлектрического фазового перехода в этих нанокомпозитах, которые приведены в Таблице 1. Для сравнения там же приведены результаты, полученные для аналогичных НКМ на основе немагнитных макропористых стекол (PG-MAP). Из приведенной таблицы хорошо видно, что приложение внешнего магнитного поля приводит к сдвигу T_C в сторону более высоких температур для всех НКМ, содержащих внедренные в MMPG твердые растворы KADP, при нагреве и охлаждении. Наиболее вероятной причиной наблюдаемых эффектов является появление дополнительной деформации растяжения из-за положительного коэффициента магнитострикции самой магнитной матрицы [4].

Для НКМ для НКМ 2D-SBA-15+ NaNO_2 и 3D-SBA-15+ NaNO_2 из анализа нейтрон-дифракционных спектров были получены температурные зависимости параметра порядка $\eta(T)$ и размера наночастиц нитрита натрия при нагреве и охлаждении. Следует отметить, что при нагреве выше 400 К дифракционный размер наночастиц NaNO_2 резко уменьшается до 40-50 нм, и эта тенденция продолжается при дальнейшем нагреве. Зависимость $\eta(T)$ для этих НКМ демонстрирует значительный температурный гистерезис: при нагреве фазовый переход происходит при 433 (1) К, в то время как при охлаждении появление сегнетоэлектрической фазы в НКМ 3D-SBA-15 + NaNO_2 происходит в температурном интервале 415–425 К, а в НКМ 2D-SBA-15 + NaNO_2 – в интервале 400–415 К. Особенностью матриц 2D-SBA-15 и 3D-SBA-15 является то, что в диапазоне температур 298–1573 К они имеют большой отрицательный коэффициент теплового расширения (КТР): $\alpha_a = -4.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [5]. Естественно, что это может приводить не только к появлению

больших упругих деформаций на границе «матрица-внедренный материал», но и к модификации свойств самих наночастиц. С целью проверки этой гипотезы мы провели дополнительные исследования температурной эволюции структуры нитрита натрия в этих НКМ ниже и выше температуры фазового перехода с помощью дифракции высокого разрешения на дифрактометре HRFD в ЛНФ (ОИЯИ, Дубна). Анализ температурной зависимости уширения упругих отражений при больших переданных импульсах показал, что при нагреве происходит значительное уширение брэгговских пиков, связанное с наличием упругих напряжений [6].

Таблица 1. Зависимости T_C для НКМ MMPG+KADP и MAP+KADP при нагреве и охлаждении в магнитных полях.

ADP концентрация, мол. %			0	5	15	
Массивные составы [1, 2]			T _C , К	~ 122	104.2	~73
KDP-ADP	Немагнитные стекла [3]		T _{C(cooling)} , К	120.2±0.1	116.7±0.1	112.7±0.1
			T _{C(heating)} , К	126.2±0.1	119.8±0.1	114.8±0.1
			ΔT _C =T _{C(cooling)} – T _{C(heating)} , К	6	3.1	2.1
	Магнитные стекла	B = 0 Т	T _{C(cooling)} , К	120.4±0.1	117.3±0.1	113.8±0.1
			T _{C(heating)} , К	126.2±0.1	118.9±0.1	116.2±0.1
			ΔT _C =T _{C(cooling)} – T _{C(heating)} , К	5.8	1.6	2.4
		B = 10 Т	T _{C(cooling)} , К	126.7±0.1	117.4±0.1	114.0±0.1
			T _{C(heating)} , К	130.9±0.1	120.4±0.1	117.5±0.1
			ΔT _C =T _{C(cooling)} – T _{C(heating)} , К	4.2	3.0	3.5

Основные результаты:

- Получены фазовые диаграммы для наноструктурированных твердых растворов $(1-x)\text{KN}_2\text{PO}_4 + (x)(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (KADP) с $x=0, 0.05, 0.1$ и 0.15 , полученных при введении их в матрицы на основе немагнитных и магнитных макропористых стекол. Установлено, что для наночастиц KADP температуры перехода в сегнетоэлектрическое состояние существенно выше, чем в случае массивных материалов.

- Показано, что приложение магнитного поля к НКМ MMPG+KADP приводит к повышению T_C для всех составов. Этот эффект может быть объяснен наличием растягивающих напряжений, возникающих в матрице при приложении магнитного поля.

- Для НКМ 2D-SBA-15+ NaNO_2 и 3D-SBA-15+ NaNO_2 необычные температурные зависимости размера частиц и параметра порядка в нитрите натрия при нагреве и охлаждении связаны с отрицательным КТР самих матриц.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-02-00760).

1. Y. Ono, T. Hikita, T. Ikeda. *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 577 (1987).
2. L.N. Korotkov, L.A. Shuvalov. *Crystallography reports*, **49**, 832 (2004).
3. P.Yu. Vanina, A.A. Naberezhnov et al. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* **8**, 535 (2017).
4. Е.Ю. Королева, А.А. Набережнов, В.И. Нижанковский, Н.И. Поречная *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки* **2**(170), 144 (2013)
5. P. Shah, V. Ramaswamy *Micropor. Mesopor. Mat.* **114**, 270 (2008)
6. O.A. Alekseeva, A.A. Naberezhnov et al. *Ferroelectrics* **567**(1), 61 (2020).